

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification: C09D 5/44	A1	(11) International Publication Number: WO 00/50522 (43) International Publication Date: 31 August 2000 (31.08.2000)
(21) International Application Number: PCT/EP00/01434 (22) International Filing Date: 22 February 2000 (22.02.2000) (30) Priority Data: 199 08 144.1 25 February 1999 (25.02.1999) DE (60) Parent Application or Grant E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, INC. [/]; O . KLEIN, Klausjörg [/]; O. KÜHHIRT, Walter [/]; O. KLEIN, Klausjörg [/]; O. KÜHHIRT, Walter [/]; O. GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN PROP ROOS ; O.		Published
(54) Title: CATHODIC ELECTRODEPOSITION COATINGS, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE (54) Titre: VERNIS AU TREMPÉ A DÉPÔT CATHODIQUE, SON MODE DE PRODUCTION ET SON UTILISATION		
(57) Abstract <p>The invention relates to aqueous, lead-free cathodic electrodeposition coatings which contain binders and possibly cross-linking agents, pigments and/or usual coating additives as well as a total quantity of between 0.2 and 2 % by weight, calculated as metal and in relation to the resin solids, of one or several sulfonic acid salts of the metals vanadium, manganese, iron, zinc, zirconium, silver, tin, lanthanum, cerium and/or bismuth and/or of organometallic compounds.</p>		
(57) Abrégé <p>L'invention concerne des agents de revêtement à dépôt cathodique aqueux, exempts de plomb, qui contiennent des liants, ainsi qu'éventuellement des réticulants, des pigments et/ou des additifs classiques dans les vernis, de même qu'un ou plusieurs sels d'acide sulfonique des métaux suivants: vanadine, manganèse, fer, zinc, zirconium, argent, étain, lanthane, cérium et/ou bismuth et/ou des composés organométalliques, dont la quantité totale est comprise entre 0,2 et 2 % en poids, exprimée en métal et rapportée aux résines solides.</p>		

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09D 5/44	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/50522 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. August 2000 (31.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01434 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Februar 2000 (22.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 08 144.1 25. Februar 1999 (25.02.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, INC. [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEIN, Klausjörg [DE/DE]; Richard-Strauss-Allee 33, D-42289 Wuppertal (DE); KÜHHRT, Walter [DE/DE]; Ackerstrasse 16, D-42857 Remscheid (DE). (74) Anwalt: GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN PROP ROOS; Brucknerstr. 20, D-40593 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, IN, JP, KR, MX, PL, SK, TR, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: CATHODIC ELECTRODEPOSITION COATINGS, THEIR PRODUCTION AND THEIR USE (54) Bezeichnung: KATHODISCH ABSCHIEDBARE TAUCHLACKE, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention relates to aqueous, lead-free cathodic electrodeposition coatings which contain binders and possibly cross-linking agents, pigments and/or usual coating additives as well as a total quantity of between 0.2 and 2 % by weight, calculated as metal and in relation to the resin solids, of one or several sulfonic acid salts of the metals vanadium, manganese, iron, zinc, zirconium, silver, tin, lanthanum, cerium and/or bismuth and/or of organometallic compounds.</p> (57) Zusammenfassung <p>Wässrige, bleifreie kathodisch abscheidbare (KTL)-Überzugsmittel, die Bindemittel, sowie gegebenenfalls Vernetzer, Pigmente und/oder lackübliche Additive sowie ein oder mehrere Sulfonsäuresalze der Metalle Vanadin, Mangan, Eisen, Zink, Zirkon, Silber, Zinn, Lanthan, Cer und/oder Wismut und/oder von Organometallverbindungen in einer Gesamtmenge von 0,2 bis 2 Gew.-%, berechnet als Metall und bezogen auf den Harzfestkörper, enthalten.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Description

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

10

Kathodisch abscheidbare Tauchlacke, deren Herstellung und Verwendung

5

15

Die Erfindung betrifft kathodisch abscheidbare Tauchlacke (KTL), ihre Herstellung und ihre Verwendung in Verfahren zur Beschichtung elektrisch leitfähiger Substrate durch kathodische Tauchlackierung.

20

10

KTL-Überzugsmittel sind in großer Vielfalt bekannt. Aus der Patentliteratur sind zahlreiche Beispiele für ökologisch günstige, bleifreie KTL-Überzugsmittel bekannt geworden, die unterschiedlichste Metallverbindungen, insbesondere Zinn- und/oder Wismutverbindungen, als Vernetzungskatalysatoren enthalten. Beispielsweise sind aus WO 93/24578 KTL-Überzugsmittel bekannt, die Wismutsalze von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren als Katalysatoren enthalten. WO 98/10024 beschreibt KTL-Überzugsmittel, die katalytisch wirksame Mischungen von Wismut und Aminocarbonsäuren enthalten. EP-A-0 509 437 beschreibt KTL-Überzugsmittel, welche als Vernetzungskatalysatoren von aromatischen Carbonsäuren abgeleitete Dialkylzinndicarboxylate neben Wismut- oder Zirkonverbindungen als weitere Katalysatoren enthalten.

25

15

30

20

35

KTL-Bäder werden ständig umgepumpt und unterliegen dabei einer Scherbelastung.

Ein wichtiges Qualitätskriterium bei KTL-Überzugsmitteln ist ihre Scherstabilität.

40

25

Scherinstabilität tritt bei KTL-Überzugsmitteln in Form von Sedimentationen in Erscheinung. Diese Sedimentation führt in der Praxis zu Schmutzeinschlüssen in der KTL-Schicht, insbesondere während des KTL-Beschichtungsvorgangs von in waagerechter Position befindlichen Substratoberflächen. Im Labor sind derartige Sedimentationserscheinungen durch Bestimmung des Siebrückstandes von KTL-Bädern quantifizierbar.

45

30

50

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung bleifreier kathodisch abscheidbarer Überzugsmittel mit guter Scherstabilität.

55

5

2

10

5

15

20

10

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann mit wäßrigen bleifreien KTL-Überzugsmitteln, die Bindemittel, sowie gegebenenfalls Vernetzer, Pigmente und/oder lackübliche Additive enthalten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie Sulfonsäuresalze des Vanadins, Mangans, Eisens, Zinks, Zirkons, Silbers, Zinns, Lanthans, Cers und/oder Wismuts und/oder Sulfonsäuresalze von Organometallverbindungen, vorzugsweise des Zinns in einer Gesamtmenge von 0,2 bis 2 Gew.-%, berechnet als Metall und bezogen auf den Harzfestkörper (bezogen auf Bindemittel, gegebenenfalls vorhandenen Vernetzer und gegebenenfalls andere im KTL-Überzugsmittel enthaltene Harzen, wie z.B. Pastenharze) enthalten.

25

15

30

Bei den erfindungsgemäßen bleifreien KTL-Überzugsmitteln handelt es sich um an sich bekannte, wäßrige an der Kathode abscheidbare Elektrottauchlacke, denen Sulfonsäuresalze des Vanadins, Mangans, Eisens, Zinks, Zirkons, Silbers, Zinns, Lanthans, Cers und/oder Wismuts und/oder Organometallsulfonsäuresalze vorzugsweise des Zinns beispielsweise als Bleikatalysatoren ersetzende Vernetzungskatalysatoren zugesetzt werden.

35

20

40

25

45

30

50

Die erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel sind wäßrige Überzugsmittel mit einem Festkörper von beispielsweise 10 bis 30 Gew.-%. Der Festkörper besteht aus dem Harzfestkörper, aus dem erfindungswesentlichen Gehalt an Sulfonsäure- bzw. Organometallsulfonsäuresalzen, gegebenenfalls vorhandenen Pigmenten und/oder Füllstoffen und weiteren Additiven. Der Harzfestkörper besteht aus üblichen KTL-Bindemitteln, die kationische oder in kationische Gruppen überführbare Substituenten sowie zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen tragen, und gegebenenfalls vorhandenen KTL-Pastenharzen und Vernetzern. Die kationischen Gruppen können kationische oder in kationische Gruppe überführbare basische Gruppen, z.B. Amino-, Ammonium-, z.B. quartäre Ammonium-, Phosphonium- und/oder Sulfonium-Gruppen sein. Bevorzugt sind Bindemittel mit basischen Gruppen. Besonders bevorzugt sind stickstoffhaltige basische Gruppen, wie Aminogruppen. Diese Gruppen können quaternisiert vorliegen oder sie werden mit einem üblichen Neutralisationsmittel, insbesondere einer anorganischen oder organischen Säure, wie z.B. Sulfonsäuren wie

55

5

3

10

Amidosulfonsäure (Sulfaminsäure) oder Methansulfonsäure, Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure, wie dem Fachmann geläufig, in kationische Gruppen überführt. Der Neutralisationsgrad beträgt beispielsweise 20 bis 80 %.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5 Bei den kationischen bzw. basischen Bindemitteln kann es sich beispielsweise um primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze handeln, deren
15 Aminzahlen z.B. bei 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) der KTL-Harze liegt bevorzugt bei 300 bis 10000. Die erfindungsgemäß einsetzbaren Harze unterliegen keiner Beschränkung. Es können die aus der
20 umfangreichen Patentliteratur bekannten verschiedensten selbstvernetzenden KTL-Bindemittel und fremdvernetzenden KTL-Bindemittel/Vernetzer-Kombinationen eingesetzt werden. Beispiele für solche KTL-Harze sind Amino(meth)acrylatharze, Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen,
25 Aminoepoxidharze mit primären OH-Gruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte. Diese Bindemittel können selbstvernetzend sein oder sie werden mit bekannten, dem Fachmann geläufigen Vernetzern im Gemisch eingesetzt.
30 Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, blockierte Polyisocyanate, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Polyepoxidverbindungen, Vernetzer mit cyclischen Carbonatgruppen oder Vernetzer, die umesterungsfähige und/oder umamidierungsfähige Gruppen enthalten.

25 Zusätzlich zu den KTL-Bindemitteln und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer sowie dem erfindungswesentlichen Anteil an Sulfonsäuresalzen können die erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive enthalten. Als Pigmente und/oder Füllstoffe kommen die üblichen anorganischen und/oder organischen Pigmente in Frage. Beispiele sind Ruß,
45 Titandioxid, Eisenoxid, Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid, Phthalocyaninpigmente und Chinacridonpigmente oder auch Korrosionsschutzpigmente, wie Zinkphosphat.
30 Die Art und Menge der Pigmente richtet sich nach dem Verwendungszweck der KTL-Überzugsmittel. Sollen klare Überzüge erhalten werden, so werden keine oder nur
50 transparente Pigmente, wie z.B. mikronisiertes Titandioxid oder Siliciumdioxid

5

4

eingesetzt. Sollen deckende Überzüge appliziert werden, so sind bevorzugt farbgebende Pigmente im KTL-Bad enthalten.

10

5

15

20

Neben den erfindungsgemäß enthaltenen Sulfonsäuresalzen können lackübliche, beispielsweise für KTL-Überzugsmittel übliche Additive in den KTL-Überzugsmitteln enthalten sein. Beispiele dafür sind Netzmittel, Antikratermittel, Verlaufsmittel, Antischaummittel sowie für KTL-Überzugsmittel üblicherweise verwendete organische Lösemittel. Beispiele für derartige Lösemittel sind Alkohole, wie z.B. Cyclohexanol, 2-Ethylhexanol; Glykolether, wie z.B. Methoxypropanol, Ethoxypropanol, Butoxyethanol, Diethylenglykoldiethylether; Ketone, wie z.B. Methylisobutylketon, Methyläthylketon, Cyclohexanon; Kohlenwasserstoffe.

25

15

30

20

35

40

25

45

30

50

55

Die erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel enthalten Sulfonsäuresalze des Vanadins, Mangans, Eisens, Zinks, Zirkons, Silbers, Zinns, Lanthans, Cers und/oder Wismuts und/oder Organometallsulfonsäuresalze, vorzugsweise der vorstehenden Metalle und besonders bevorzugt des Zinns. Bevorzugt sind Sulfonsäuresalze des Wismuts und Organozinn-sulfonsäuresalze. Bei den Sulfonsäuresalzen bzw. Organometallsulfonsäuresalzen, nachstehend zusammenfassend auch kurz als "Sulfonsäuresalze" bezeichnet, handelt es sich um von einer oder mehreren ein- oder mehrbasischen, bevorzugt wasserlöslichen Sulfonsäuren abgeleitete Salze. Beispiele für Sulfonsäuren, von denen die in den erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmitteln enthaltenen Sulfonsäuresalze abgeleitet sein können, sind Amidosulfonsäure und/oder organische Sulfonsäuren wie N-Alkylamidosulfonsäuren, z.B. N-C1-C4-Alkylamidosulfonsäuren; Alkansulfonsäuren, die im Alkylrest substituiert sein können, wie Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, Propansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Hydroxyethansulfonsäure, Hydroxypropansulfonsäure; Arylsulfonsäuren, die im Arylrest substituiert sein können, wie Benzolsulfonsäure, Benzoldisulfonsäuren, p-Toluolsulfonsäure, 1- oder 2-Naphthalinsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure. Bevorzugt sind die Salze einbasischer Sulfonsäuren. Besonders bevorzugt sind die Salze einbasischer Alkansulfonsäuren, insbesondere Salze der Methansulfonsäure.

5

5

10

5

15

20

10

25

15

30

35

40

45

50

55

Der Mengenanteil der Sulfonsäuresalze im erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel beträgt 0,2 bis 2 Gew.%, bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, berechnet als Metall und bezogen auf den Harzfestkörper des KTL-Überzugsmittels. Die Sulfonsäuresalze bzw. Organometallsulfonsäuresalze können in den erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmitteln in der wäßrigen oder in der dispersen Phase gelöst oder feinverteilt vorliegen.

Die Metallsulfonsäuresalze bzw. Organometallsulfonsäuresalze können hergestellt werden durch Umsetzung der Sulfonsäuren mit geeigneten Metallverbindungen, beispielsweise Metalloxiden, -hydroxiden oder -carbonaten, wie z.B. bevorzugt Wismutoxid, bzw. mit geeigneten Organometallverbindungen, beispielsweise Hydrocarbylmetalloxiden, wie z.B. bevorzugt Dialkylzinnoxide, wie z.B. Dibutylzinnoxid oder Dioctylzinnoxid. Dabei können eine oder mehrere Metallverbindungen im Gemisch und/oder eine oder mehrere Organometallverbindungen im Gemisch mit einer oder mehreren Sulfonsäuren umgesetzt werden. Die Salzbildung kann beispielsweise in Gegenwart von Wasser gegebenenfalls im Gemisch mit organischen Lösemitteln durchgeführt werden.

Die Salzbildung durch Umsetzung der Metall- bzw. Organometallverbindungen mit den Sulfonsäuren kann stöchiometrisch oder mit einem Unterschub oder mit einem Überschub an Sulfonsäure erfolgen. Dies sei für Metallsulfonsäuresalze am Beispiel der bevorzugten Wismutsulfonsäuresalze erläutert, welche beispielsweise durch Umsetzung von Wismutoxid (Bi_2O_3) mit einer einbasischen Sulfonsäure im Molverhältnis 1 : 2 bis beispielsweise 8, bevorzugt 1 : 3 bis 7 gebildet werden können, wobei ein 1 : 6-Molverhältnis von Wismutoxid zu einbasischer Sulfonsäure einer stöchiometrischen Umsetzung entspricht. Für Organometallsulfonsäuresalze gilt entsprechendes, dies sei am Beispiel der bevorzugten Dialkylzinnsulfonsäuresalze erläutert, welche beispielsweise durch Umsetzung von Dibutylzinnoxid (Bu_2SnO) mit einer einbasischen Sulfonsäure im Molverhältnis 1 : 0,5 bis beispielsweise 3, bevorzugt 1 : 1 bis 2,5 gebildet werden können, wobei ein 1 : 2-Molverhältnis von Dibutylzinnoxid zu einbasischer Sulfonsäure einer stöchiometrischen Umsetzung entspricht. Nach der Umsetzung kann überschüssige Sulfonsäure vom gebildeten

5

6

10

5

15

Sulfonsäuresalz abgetrennt oder mit diesem in das erfindungsgemäße KTL-Überzugsmittel eingebracht werden und dort als alleiniges oder Teil der insgesamt als Neutralisationsmittel enthaltenen Säuren dienen. Die Sulfonsäuresalze können als solche isoliert und bei der Herstellung der erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel eingesetzt werden oder sie werden ohne Isolierung und Reinigung im Gemisch mit weiteren Bestandteilen des Reaktionsmediums aus der Herstellung der Sulfonsäuresalze eingesetzt, beispielsweise als wäßrige Lösung.

20

10

25

15

30

20

35

40

25

45

30

50

55

Die Einarbeitung der Sulfonsäuresalze in die KTL-Überzugsmittel kann auf verschiedene Weise erfolgen. Beispielsweise können die Sulfonsäuresalze einer gegebenenfalls schon neutralisierten KTL-Bindemittellösung vor Zugabe wesentlicher Mengen von Wasser als Verdünnungsmittel zugegeben und anschließend unter Rühren homogenisiert werden. Bei Verwendung der entsprechenden Sulfonsäuren als Neutralisationsmittel für die Bindemittel kann alternativ auch beispielsweise mit Metalloxid, -hydroxid oder Organometalloxid gearbeitet werden, wobei die entsprechenden Sulfonsäuresalze in situ gebildet werden; dabei wird vorteilhaft eine gegenüber der zur Neutralisation der KTL-Bindemittel benötigten Sulfonsäuremenge entsprechend angepaßte, erhöhte Sulfonsäuremenge verwendet, in der Regel entsprechend einem Neutralisationsgrad von über 100 %. Bevorzugt ist es, die Sulfonsäuresalze zur fertigen wäßrigen KTL-Bindemitteldispersion oder zum an sich fertigen KTL-Überzugsmittel zuzugeben, beispielsweise als Sulfonsäuresalzlösung, z.B. als wäßrige Sulfonsäuresalzlösung. Die Zugabe als Sulfonsäuresalzlösung kann auch in einem früheren Stadium der Herstellung der erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel erfolgen.

Die erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel können unabhängig davon, ob es sich um pigmentierte oder um transparente KTL-Überzugsmittel handelt, beispielsweise von Grund auf nach dem sogenannten Einkomponentenverfahren hergestellt werden. Im Fall pigmentierter KTL-Überzugsmittel werden dabei einkomponentige Konzentrate hergestellt durch Verteilen, beispielsweise Dispergieren und gegebenenfalls Anreiben von Pigmenten und Füllstoffen in der organischen Lösung eines KTL-Bindemittels, beispielsweise eines für KTL-Überzugsmittel geeigneten

5

7

10

5

15

Pastenzharzes, Zusatz weiteren organisch gelösten KTL-Bindemittels, Neutralisation mit Säure und im allgemeinen Verdünnen mit Wasser. Die Konzentrate können wasserarm oder wasserfrei und im Regelfall neutralisiert sein. Sie werden bei der Neuerstellung eines KTL-Bades mit Wasser oder im Falle der Festkörperkompensation mit durch KTL-Abscheidung an Festkörper verarmtem KTL-Badinhalt vermischt. Der erfindungswesentliche Zusatz an Sulfonsäuresalz kann nach allen vorstehend beschriebenen Zugabemethoden erfolgen.

20

10

Die erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel können ebenfalls unabhängig davon, ob es sich um pigmentierte oder um transparente KTL-Überzugsmittel handelt, beispielsweise auch im sogenannten Zweikomponentenverfahren hergestellt werden. Der erfindungswesentliche Zusatz an Sulfonsäuresalz kann dabei wie nachstehend erläutert erfolgen.

25

15

30

20

35

40

25

Bei den zweikomponentigen KTL-Materialien, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel verwendet werden können, handelt es sich um a) eine Bindemittelkomponente in Form einer lösemittelfreien oder lösemittelarmen, wäßrigen, KTL-Bindemittel und gegebenenfalls Vernetzer enthaltenden Dispersion (KTL-Dispersion) und b) eine separate Pigment- und/oder Katalysatorpaste. Im Falle deckend pigmentierter KTL-Überzugsmittel wird eine deckende Pigmente enthaltende Pigmentpaste b) verwendet. Im Falle transparenter KTL-Überzugsmittel kann eine transparente Pigmente enthaltende Pigmentpaste b) verwendet werden. Dabei kann die Komponente a) und/oder die Komponente b) Sulfonsäuresalz enthalten.

45

30

50

Bevorzugt handelt es sich bei den zweikomponentigen KTL-Materialien um a) eine Bindemittelkomponente in Form einer lösemittelfreien oder lösemittelarmen, wäßrigen, KTL-Bindemittel und gegebenenfalls Vernetzer enthaltenden Dispersion (KTL-Dispersion) und b1) eine separate Pigmentpaste und/oder b2) eine separate Sulfonsäuresalz enthaltende Katalysatorpaste oder b3) eine separate Sulfonsäuresalz enthaltende Katalysatorpräparation. Im Falle deckend pigmentierter KTL-Überzugsmittel wird eine deckende Pigmente enthaltende Pigmentpaste b1)

55

verwendet. Im Falle transparenter KTL-Überzugsmittel kann eine transparente Pigmente enthaltende Pigmentpaste b1) verwendet werden. Wird eine Pigmentpaste b1) verwendet, kann diese den Sulfonsäuresalzkatalysator enthalten, eine Katalysatorpaste b2) oder Katalysatorpräparation b3) ist dann nicht notwendig. Enthält die Pigmentpaste b1) keinen Sulfonsäuresalzkatalysator oder erfolgt die Herstellung der KTL-Überzugsmittel ohne Verwendung einer Pigmentpaste b1), wird eine Katalysatorpaste b2) oder bevorzugt eine Katalysatorpräparation b3) verwendet.

Das Verdünnen der Komponenten a) und b) bzw. a) und b1) und/oder b2) oder b3) mit Wasser oder mit durch KTL-Abscheidung an Festkörper verarmtem KTL-Badinhalt erfolgt bevorzugt separat, beispielsweise durch separate aber parallele Zudosierung zum Wasser (Erstellung eines KTL-Bades) oder an Festkörper verarmten KTL-Bad (Festkörperkompensation).

Die Pigmentpasten b1) können die Sulfonsäuresalze enthalten oder frei davon sein. Pigmentpasten b1) können hergestellt werden durch Dispergieren der Pigmente und Füllstoffe und gegebenenfalls der Sulfonsäuresalze in KTL-Bindemitteln, bevorzugt in KTL-Pasteharzen. Solche Harze sind dem Fachmann geläufig. Beispiele für in KTL-Bädern verwendbare Pasteharze sind in der EP-A-0 183 025 und in der EP-A-0 469 497 beschrieben.

Katalysatorpasten b2) können beispielsweise hergestellt werden durch Vormischen, beispielsweise Vordispergieren geeigneter Metall- oder Organometallverbindungen mit Sulfonsäure in Gegenwart von organischem Lösemittel und/oder Wasser, und anschließendes Dispergieren und gegebenenfalls Vermahlen der erhaltenen Mischung mit KTL-Bindemittel, bevorzugt mit KTL-Pasteharz und Wasser.

Bei der Katalysatorpräparation b3) kann es sich um eine feinteilige Suspension, beispielsweise eine kolloidale oder echte Lösung handeln, im einfachsten Fall handelt es sich um eine wäßrige Lösung des Metallsulfonsäuresalzes oder Organometallsulfonsäuresalzes.

5

9

10

5

15

Aus den erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmitteln können KTL-Überzugsschichten in üblicher Weise auf elektrisch leitfähigen, beispielsweise elektrisch leitfähigen oder leitfähig gemachten, beispielsweise durch Metallisierung elektrisch leitfähig gemachten Kunststoffsubstraten oder insbesondere metallischen Substraten kathodisch abgeschieden werden. Die Erfindung betrifft daher auch das Verfahren zur kathodischen Abscheidung der erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel auf derartigen Substraten.

20

10

25

15

30

35

20

Als metallische Substrate können Teile aus sämtlichen üblichen Metallen, beispielsweise die in der Automobilindustrie üblichen Metallteile, insbesondere Automobilkarossen und deren Teile eingesetzt werden. Beispiele sind Bauteile aus Aluminium, Magnesium oder deren Legierungen und insbesondere Stahl, z.B. unverzinkt oder mit Reinzink, Zink-Nickel-Legierung oder Zink-Eisen-Legierung verzinkt. Die Metallsubstrate können in üblicher Weise phosphatiert und passiviert sein. Der Korrosionsschutz von aus den erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmitteln beispielsweise auf Stahl abgeschiedenen Grundierungen ist auch auf Blankstahl oder auf lediglich phosphatiertem, nicht passiviertem Stahl hervorragend. Die verschiedenen Substrate können gemeinschaftlich an einem Werkstück vorhanden sein (Gemischtbauweise). Ebenso können bereits teilweise oder vollständig vorbeschichtete Metallteile oder Kunststoffteile an dem Werkstück vorhanden sein, die das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise unverändert durchlaufen, d.h. auf deren Oberfläche während des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere keine KTL-Überzugsschicht abgeschieden wird.

40

25

45

30

Nach der Beschichtung mit dem erfindungsgemäßen KTL-Überzugsmittel wird der Überzug durch Einbrennen beispielsweise in direkt und/oder indirekt befeuerten Einbrennöfen vernetzt z.B. bei Objekttemperaturen von 130 bis 200°C. Handelt es sich beispielsweise um eine KTL-Grundierung, können weitere Folgeschichten aufgebracht werden.

50

Die erfindungsgemäßen KTL-Bäder sind bleifrei und zeigen auch bei Scherbelastung keine oder nur äußerst geringe Sedimentationserscheinungen.

55

5

10

Beispiel 1 (Herstellung von Wismuthydroxycarbonsäuresalzen):

10

Deionisiertes Wasser und Hydroxycarbonsäure werden vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Unter Rühren wird handelsübliches Wismutoxid (Bi_2O_3) portionsweise zugegeben. Nach weiteren 6 Stunden Rühren bei 70°C wird der Ansatz auf ca. 20°C gekühlt und 12 Stunden ohne Rühren belassen. Schließlich wird der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Wasser und Ethanol gewaschen und bei einer Temperatur von 40 bis 60°C getrocknet.

10

Folgende Salze werden unter Verwendung der angegebenen Mengenanteile hergestellt:

Wismutlactat:

25

466 Teile (1 Mol) Wismutoxid + 901 Teile (7 Mol) Milchsäure 70 % in Wasser

15

Wismutdimethylolpropionat:

30

466 Teile (1 Mol) Wismutoxid + 938 Teile (7 Mol) Dimethylolpropionsäure + 2154 Teile Wasser

20

Beispiel 2 (Herstellung von Wismutmethansulfonat):

35

Eine Mischung aus 296 g deionisierten Wassers und 576 g (6 mol) Methansulfonsäure wird vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Unter Rühren werden 466 g (1 mol) handelsübliches Wismutoxid (Bi_2O_3) portionsweise zugegeben. Nach 3 Stunden entsteht eine getrübe Flüssigkeit, die bei Verdünnen mit 5400 g deionisiertem Wasser eine opaleszierende Lösung ergibt. Nach Eindampfen der Lösung verbleibt Wismutmethansulfonat.

40

25

45

Beispiel 3 (Herstellung von KTL-Dispersionen)

30

- a) 832 Teile des Monocarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epikote 828) werden mit 830 Teilen eines handelsüblichen

50

55

Polycaprolactonpolyols (Handelsprodukt CAPA 205) und 712 Teilen Diglykoldimethylether gemischt und bei 70 bis 140°C mit ungefähr 0,3 % BF_3 -Etherat zur Reaktion gebracht bis eine Epoxidzahl von 0 erreicht wird. Zu diesem Produkt werden bei 40 bis 80°C in Gegenwart von 0,3 % Zn-Acetylacetonat als Katalysator 307 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 174 Teilen Toluylendiisocyanat und 137 Teilen 2-Ethylhexanol unter Zugabe von 0,3 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid gegeben. Es wird bis zu einem NCO-Wert von ca. 0 umgesetzt und dann mit Diglykoldimethylether auf einen Festkörpergehalt von 70 Gew.-% eingestellt.

b) Zu 1759 Teilen eines Biscarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epikote 1001) werden bei 60 bis 80°C 618 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 348 Teilen Toluylendiisocyanat und 274 Teilen 2-Ethylhexanol langsam zugegeben unter Zugabe von 0,3 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid. Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Wert von ca. 0 fortgesetzt.

c) Zu 860 Teilen Bishexamethylentriamin gelöst in 2315 Teilen Methoxypropanol werden bei einer Temperatur von 20 bis 40°C 622 Teile des Umsetzungsproduktes aus 137 Teilen 2-Ethylhexanol mit 174 Teilen Toluylendiisocyanat unter Benzyltrimethylammoniumhydroxid-Katalyse (0,3 %) zugegeben und bis zu einem NCO-Gehalt von ungefähr 0 umgesetzt. Dann werden 4737 Teile des Umsetzungsproduktes b) und 3246 Teile des Reaktionsproduktes a) (jeweils 70 % in Diglykoldimethylether) zugegeben und bei 60 bis 90°C zur Reaktion gebracht. Bei einer Aminzahl von ca. 32 mg KOH/g wird die Reaktion beendet. Das entstehende Produkt wird im Vakuum auf einen Festkörper von ca. 85 % abdestilliert.

d1) Es wird mit 30 mmol Ameisensäure/100 g Harz neutralisiert. Danach wird auf 70°C erhitzt und innerhalb von zwei Stunden Wismutlactat (aus Beispiel 1) unter Rühren portionsweise in einer solchen Menge zugegeben, daß 1,5 Gew.-% Wismut, bezogen auf Feststoffgehalt im Ansatz vorhanden sind. Anschließend

5

12

10

wird noch 6 Stunden bei 60 bis 70°C gerührt. Nach Abkühlen wird mit deionisiertem Wasser in eine Dispersion mit einem Festkörper von 40 Gew.-% überführt.

15

- 5 d2) Es wird wie unter d1) beschrieben gearbeitet mit dem Unterschied, daß anstelle von Wismutlactat Wismummethansulfonat (aus Beispiel 2) verwendet wird.

20

Beispiel 4 (Herstellung einer Pigmentpaste)

25

- 10 Zu 223 Teilen des Pastenharzes nach EP-A-0 469 497 A1 Beispiel 1 (55 %) werden unter einem schnellaufenden Rührwerk 15 Teile Essigsäure (50 %), 30 Teile eines handelsüblichen Netzmittels (50 %) und 374 Teile deionisiertes Wasser gegeben.

15

Dazu werden 5 Teile Ruß, 5 Teile pyrogene Kieselsäure und 560 Teile Titandioxid gegeben. Mit deionisiertem Wasser wird auf ca. 50 % Festkörper eingestellt und auf einer Perlmühle vermahlen. Es entsteht eine stabile Pigmentpaste.

30

Beispiel 5 (Herstellung eines wismuthaltigen KTL-Bades, Vergleich)

35

- 20 Zu 815,5 Teilen der Dispersion aus Beispiel 3 d1) werden 4,5 Teile Ameisensäure (50 %) und 1760 Teile deionisiertes Wasser gegeben. Unter gutem Rühren werden 420 Teile Pigmentpaste nach Beispiel 4 zugesetzt. Das erhaltene KTL-Bad wird durch ein zuvor gewogenes Sieb mit 30 µm Maschenweite gegossen. Nach Trocknen des Siebs wird durch Zurückwiegen der Siebrückstand des KTL-Bades bestimmt. Er beträgt unter 10 mg/l KTL-Bad. Das KTL-Bad wird einer Scherbelastung unterworfen, indem es abgedeckt 48 h unter Verwendung eines Magnetrührers (teflonbeschichtetes Magnetrührstäbchen) gerührt wird. Anschließend wird der Siebrückstand des KTL-Bades erneut bestimmt: 83 mg/l KTL-Bad.

45

50

30 Beispiel 6 (Herstellung eines wismuthaltigen KTL-Bades, erfindungsgemäß)

55

Zu 815,5 Teilen der Dispersion aus Beispiel 3 d2) werden 4,5 Teile Ameisensäure

5

13

10

(50 %) und 1760 Teile deionisiertes Wasser gegeben. Unter gutem Rühren werden 420 Teile Pigmentpaste nach Beispiel 4 zugesetzt. Der Siebrückstand vor und nach Scherbelastung wird analog wie in Beispiel 5 bestimmt. Er beträgt sowohl vor als auch nach der Scherbelastung unter 10 mg/l KTL-Bad.

5

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Claims

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

14

10

Patentansprüche:

5

15

10

20

1. Wäßrige, bleifreie kathodisch abscheidbare (KTL)-Überzugsmittel, die Bindemittel, sowie gegebenenfalls Vernetzer, Pigmente und/oder lackübliche Additive enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Sulfonsäuresalze der Metalle Vanadin, Mangan, Eisen, Zink, Zirkon, Silber, Zinn, Lanthan, Cer und/oder Wismut und/oder von Organometallverbindungen in einer Gesamtmenge von 0,2 bis 2 Gew.-%, berechnet als Metall und bezogen auf den Harzfestkörper, enthalten.

25

15

2. KTL-Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Sulfonsäuresalze von Organometallverbindungen der Metalle Vanadin, Mangan, Eisen, Zink, Zirkon, Silber, Zinn, Lanthan, Cer und/oder Wismut enthalten.

30

20

3. KTL-Überzugsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Sulfonsäuresalze von Organometallverbindungen des Zinns enthalten.

35

40

25

4. Verfahren zur Herstellung der KTL-Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfonsäuresalze gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in ein KTL-Überzugsmittel oder in eine wäßrige Dispersion des KTL-Bindemittels einarbeitet und letztere in üblicher Weise zu einem KTL-Überzugsmittel verarbeitet.

45

30

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfonsäuresalze in Form einer Pigmente und/oder Füllstoffe, sowie KTL-Bindemittel und/oder Pastenharz enthaltenden Pigmentpaste, in Form einer KTL-Bindemittel oder Pastenharz enthaltenden Katalysatorpaste oder in Form einer aus einer Suspension oder Lösung bestehenden Katalysatorpräparation einarbeitet.

50

55

5

15

10

5

15

20

10

25

15

30

35

40

45

50

55

6. Verfahren zur kathodischen Tauchlackierung durch Schalten eines in ein Tauchbad eingebrachtes Substrat mit elektrisch leitender Oberfläche als Kathode, dadurch gekennzeichnet, daß man als Tauchbad ein KTL-Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 einsetzt.
7. Verwendung der KTL-Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur kathodischen Tauchlackierung.
8. Verwendung der KTL-Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Grundierungsschichten durch kathodische Tauchlackierung von Substraten mit elektrisch leitfähigen Oberflächen.
9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8 bei der Lackierung von Kraftfahrzeugen oder deren Teilen.
10. Substrat mit einer Lackierung, erhalten nach dem Verfahren von Anspruch 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/01434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D5/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 04093 A (ELF ATOCHEM NORTH AMERICA INC.) 9 February 1995 (1995-02-09) page 18, line 10-12 page 45, line 20 -page 46, line 9	1-10
A	US 4 286 073 A (CHARLES G. COE) 25 August 1981 (1981-08-25)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 July 2000

Date of mailing of the international search report

01/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5016 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In ternational Application No

PCT/EP 00/01434

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9504093 A	09-02-1995	US 5718817 A	17-02-1998
		AT 177441 T	15-03-1999
		AU 678598 B	05-06-1997
		AU 7550394 A	28-02-1995
		BR 9405534 A	08-09-1999
		CN 1113082 A,B	06-12-1995
		CN 1229825 A	29-09-1999
		DE 69417005 D	15-04-1999
		DE 69417005 T	01-07-1999
		EP 0665854 A	09-08-1995
		ES 2128580 T	16-05-1999
		GR 3029648 T	30-06-1999
		JP 8502551 T	19-03-1996
		US 5902871 A	11-05-1999
		US 6028128 A	22-02-2000
		US 6042893 A	28-03-2000
		US 5859165 A	12-01-1999
		US 5880178 A	09-03-1999
		US 5910373 A	08-06-1999
		US 6001900 A	14-12-1999
US 4286073 A	25-08-1981	CA 1171192 A	17-07-1984
		DE 3173113 D	16-01-1986
		EP 0045090 A	03-02-1982
		JP 1298951 C	31-01-1986
		JP 57042714 A	10-03-1982
		JP 60019932 B	18-05-1985
		JP 1407930 C	27-10-1987
		JP 60063220 A	11-04-1985
		JP 62016205 B	11-04-1987
		MX 158961 A	04-04-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/01434

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D5/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 7 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 04093 A (ELF ATOCHEM NORTH AMERICA INC.) 9. Februar 1995 (1995-02-09) Seite 18, Zeile 10-12 Seite 45, Zeile 20 -Seite 46, Zeile 9	1-10
A	US 4 286 073 A (CHARLES G. COE) 25. August 1981 (1981-08-25)	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Juli 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/08/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentsaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In: Internationale Aktenzeichen
PCT/EP 00/01434

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9504093 A	09-02-1995	US 5718817 A	17-02-1998
		AT 177441 T	15-03-1999
		AU 678598 B	05-06-1997
		AU 7550394 A	28-02-1995
		BR 9405534 A	08-09-1999
		CN 1113082 A, B	06-12-1995
		CN 1229825 A	29-09-1999
		DE 69417005 D	15-04-1999
		DE 69417005 T	01-07-1999
		EP 0665854 A	09-08-1995
		ES 2128580 T	16-05-1999
		GR 3029648 T	30-06-1999
		JP 8502551 T	19-03-1996
		US 5902871 A	11-05-1999
		US 6028128 A	22-02-2000
		US 6042893 A	28-03-2000
		US 5859165 A	12-01-1999
		US 5880178 A	09-03-1999
		US 5910373 A	08-06-1999
		US 6001900 A	14-12-1999
US 4286073 A	25-08-1981	CA 1171192 A	17-07-1984
		DE 3173113 D	16-01-1986
		EP 0045090 A	03-02-1982
		JP 1298951 C	31-01-1986
		JP 57042714 A	10-03-1982
		JP 60019932 B	18-05-1985
		JP 1407930 C	27-10-1987
		JP 60063220 A	11-04-1985
		JP 62016205 B	11-04-1987
		MX 158961 A	04-04-1989